UEBER CONDENSATIONEN DER DIKETONE MIT ACETON.

INAUGURAL-DISSERTATION
DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER
KÖNIGL. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG
ZUR
ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE
VORGELEGT VON

NORMAN H. J. MILLER
AUS
LONDON.

WUERZBURG
BECKER'S UNIVERSITAETS-BUCHDRUCKEREI
1884.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549818_0248

LITERATUR.

Schmidt (Ber. 13. 2342) erhielt eine Condensationsverbindung von Furfurol mit Aldehyd, durch Behandlung eines Gemisches der beiden mit verdünnter Kalilauge. Er erhielt auch (Ber. 14. 2460) eine ähnliche Verbindung, in der Aldehyd durch Propylaldehyd vertreten ist.

Claisen (Ber. 14. 345) bekam durch die Einwirkung von Chlorwasserstoffgas Condensationen von Benzaldehyd mit Acetessigester und mit Malonsäureester und von Aldehyd mit Acetessigester.

Claisen und *Claparède* (Ber. 14. 349) erhielten (auch mittelst Chlorwasserstoffgas) aus Aceton und Benzaldehyd das Condensationsproduct Dibenzylidenaceton; aus Benzaldehyd und Mesityloxyd die Verbindung Benzylidenmesityloxyd und aus Benzaldehyd und Acetophenon (Ber. 14. 2460) die Verbindung Benzylidenacetophenon.

Claisen (Ber. 14. 2468) zeigte, dass die von *Schmidt* (Ber. 14. 1459) durch Einwirkung von Kali auf Mischungen von Aceton mit Benzaldehyd bezw. Furfurol erhaltenen Verbindungen die Condensationen Dibenzylidenaceton und Furfurylidenaceton seien.

Claisen und *Claparède* (Ber. 14. 2472) bekamen durch Einwirkung von Salzsäuregas auf Benzaldehyd und Brenztraubensäure-Cinnamylameisensäure.

Baeyer und *Drewsen* (Ber. 15. 2856) erhielten durch Behandeln von Aceton und Orthonitrobenzaldehyd mit verdünntem Kali eine Verbindung

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CH(OH)-CH_2-CO-CH_3\end{matrix}$$

welche beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Molecul Wasser abgab.

Claisen und *Komnenos* (Ann. 218. 145) erlangten durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf ein Gemisch von Aldehyd und Malonsäureester unter anderm die Condensationsproducte Aethylidendimalonsäureester.

Claisen und *Matthews* (Ann. 218. 170) erhielten Condensationen von Acetessigester mit Fettaldehyden, indem sie die Mischung der beiden Verbindungen mit trockenem Salzsäuregas sättigten.

Claisen und *Ponder* (Ann. 223. 137) erhielten durch Einwirkung von verdünnter Sodalösung auf Benzaldehyd und Aceton, Benzalaceton und als Nebenproduct Dibenzalaceton. Furfurol wirkte in einer ähnlichen Weise auf Benzaldehyd.

Japp und *Streatfeild* (Ch. Soc. 1882. I. 270) erhielten durch Einwirkung von Ammoniak auf Aceton und Phenanthrenchinon die Verbindung Acetonphenanthrenchinonimid ($C_{17}H_{15}NO_2$), welche bei Behandlung mit verdünnten Säuren Acetonphenanthrenchinon lieferte.

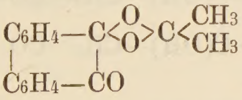
Japp und *Streatfeild* (Ch. Soc. 1883. I. 27) erhielten durch Einwirken von Acetessigester auf Phenanthrenchinon bei Gegenwart von Kali ein Condensationsproduct $C_{20}H_{16}O_4$.

Japp (Ber. 16. 282) fand, dass durch Behandlung von Phenanthrenchinon und Aceton mit Kali eine Additionsverbindung entstand — das Diacetonphenanthrenchinon.

Es ist von *Japp* und *Streatfeild*[1]) gezeigt worden, dass Phenthrenchinon, Aceton und Ammoniak nach der Gleichung

$$C_{14}H_8O_2 + C_3H_6O + NH_3 = C_{17}H_{15}NO_2 + OH_2$$

auf einander einwirken, und dass die auf diese Weise erhaltene Verbindung, mit wässerigen Säuren behandelt, unter Abscheidung von Ammoniak eine Verbindung $C_{17}H_{14}O_3$ ergibt. Dieser Körper enthält die Elemente von Aceton und Phenanthrenchinon und lässt sich in der That in kleinen Mengen darstellen, indem man Aceton und Phenanthrenchinon mit einander in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. In Rücksicht auf die Leichtigkeit, mit der beim Erhitzen sich die Verbindung in Aceton und Phenanthrenchinon spaltet, wurde eine Constitutionsformel aufgestellt, in der die zwei Molecule der erzeugenden Substanzen mittelst ihrer Sauerstoffatome verbunden dargestellt sind.



Das weitere Studium des Verhaltens dieser Verbindung welches ich auf Wunsch des Herrn Dr. *Japp* übernommen habe, zeigt, dass der Körper folgende Structur haben muss

---

[1]) Ch. Soc. Jour. 1882. Trans. 270.

$$\begin{array}{l} C_6H_4-C(OH)-CH_2-CO-CH_3 \\ \;|\qquad\;\;| \\ C_6H_4-CO \end{array}$$

Ich werde z. B. zeigen, dass durch Einwirkung von nascierendem Wasserstoff ein Körper $C_{17}H_{12}O$ nach der Gleichung

$$C_{17}H_{14}O_3 + H_2 = C_{17}H_{12}O + 2\,H_2O$$

gebildet wird. Da nun die Carbonreste des Acetons und des Phenanthrenchinons bei dieser Reaction sich nicht von einander trennen, so ist es höchst unwahrscheinlich, dass sie nur durch die Sauerstoffatome wären gebunden gewesen. Die Richtigkeit obiger Constitutionsformel ist jedoch hauptsächlich begründet in der Analogie mit ähnlichen leichter zu erhaltenden Verbindungen, welche später beschrieben werden.

Ferner haben *Japp* und *Streatfeild* gezeigt[1]), dass Phenanthrenchinon bei Gegenwart von Kali sich leicht mit Acetessigester unter Ausscheidung von Wasser verbindet. Es schien desshalb von Interesse, zu untersuchen, ob Phenanthrenchinon in ähnlicher Weise auf Aceton wirkte. In der That erhielt ich die erwartete Condensationsverbindung, allerdings nur in sehr geringer Menge, da das Hauptproduct eine zweite Additionsverbindung war — nämlich das *Diacetonphenanthrenchinon.* Dieser letztern Verbindung wird der Analogie mit Monoacetonphenanthrenchinon die Constitutionsformel

$$\begin{array}{l} C_6H_4-C(OH)-CH_2-CO-CH_3 \\ \;|\qquad\;\;| \\ C_6H_4-C(OH)-CH_2-CO-CH_3 \end{array}$$

entsprechen müssen.

Um die Untersuchungen über diese Reactionen auszudehnen, habe ich die Einwirkung von Kali auf eine Mischung von Benzil und Aceton untersucht und dabei einen

---

1) Ch. Soc. Jour. 1883. Trans. 27.

dem Acetonphenanthrenchinon analogen Körper, das *Acetonbenzil* bekommen, welches die Constitution

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C(OH)-CH_2-CO-CH_3 \\ \qquad\quad\;\; | \\ C_6H_5-CO \end{array}$$

besitzt. Die hievon durch Entziehen von einem Molecul Wasser abgeleitete Verbindung ist nicht, wie zuerst angenommen, eine ungesättigte Verbindung (ähnlich der, welche von *Baeyer* und *Drewsen*[1]) aus der von ihnen dargestellten Additionsverbindung von Orthonitrobenzaldehyd und Aceton erhalten war) gebildet durch Entziehen einer Hydroxylgruppe nebst einem Wasserstoffatom der nebenstehenden Methylengruppe, in welchem Falle sie die Constitution

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C=CH-CO-CH_4 \\ \qquad\quad\;\; | \\ C_6H_5-CO \end{array}$$

haben würde, sondern die Hydroxylgruppe scheint mit einem Wasserstoffatom von der Methylgruppe ausgestossen, so dass sie eine geschlossene Kette bildet:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C\begin{matrix} < CH_2 \\ < CH_2 \end{matrix}>CO \\ \qquad\quad\;\; | \\ C_6H_5-CO \end{array}$$

Die Verbindung wird *Dehydracetonbenzil* genannt werden.

---

[1]) Berl. Ber. 15. 2856.

I. Phenanthrenchinon und Aceton.

Einwirkung einer kleinen Menge Kali auf Phenanthrenchinon und Aceton.

50 gr sehr fein verteilten Phenanthrenchinons wurden mit 43 gr reinen Acetons (also auf 1 Mol. Phenanthrenchinon 3 Mol. Aceton) in ein kleines Kölbchen eingeführt und 2 ccm einer concentrirten Kalilösung (spec. Gew. 1,27) zugegeben. Beim Umschütteln trat eine Reaction ein, die mit einer beträchtlichen Temperaturerhöhung verbunden war. Das Phenanthrenchinon ging in Lösung über, und die Flüssigkeit bekam eine dunkle Färbung. Nachdem das Ganze einige Stunden gestanden, war es zu einer gelblichbraunen Masse erstarrt. Diese wurde aufgelockert, hierauf mit Aether gerieben, bis sie vollständig zerteilt war, auf ein Filter gegossen und mit Aether nachgewaschen, bis die Flüssigkeit nur schwach gefärbt durchlief. Die Behandlung des Filtrats wird später weiter beschrieben werden. Das Rohproduct wurde so als ein gelbliches Pulver erhalten.

Die ersten Aetherwaschungen in obigem Processe waren fast schwarz, und als es deshalb schien, dass die concentrierte Kalilösung einen nachteiligen Einfluss ausgeübt habe, wurden Versuche gemacht, ob nicht durch Anwendung verdünnterer Kalilösung ein reines Product erhalten werden könne. Es wurde gefunden, dass unter diesen Bedingungen weit weniger Hitze entwickelt wurde, die Lösung behielt ihre helle Farbe und das Chinon wurde, ohne sich aufzulösen, in ein fast weisses Pulver verwandelt. Diese günstigen Umstände waren jedoch durchaus trügerisch. Das weisse Pulver zeigte bei der Behandlung mit Lösungsmitteln, dass es nur Phenanthrenchinon war, oberflächlich mit der neuen Verbindung bedeckt. Damit eine vollständige Umsetzung

stattfinde, muss das Phenanthrenchinon vollständig gelöst werden, und das geschieht, wie oben ausgeführt, am besten durch Anwendung von concentrirtem Kali.

Das gelbliche Pulver wurde in kochendem Aceton aufgelöst, in dem es nnr wenig löslich ist. Aus dieser Lösung scheidet es in kurzen gut ausgebildeten schiefen Prismen aus, welche nach 2—3maligem Krystallisiren ganz farblos sind.

Die Substanz ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich, Eisessig und Amylalkohol lösen sie am leichtesten, aber beim Kochen mit diesen Lösungsmitteln wird sie rasch zersetzt. Aceton und Benzol wurden als die besten Lösungsmittel befunden.

Der Schmelzpunct kann nicht mit Sicherheit für die Bestimmung der Reinheit dieses Körpers benützt werden. Bei Erwärmung wird es gelblich zwischen 150—160° und schmilzt bei 187° unter Acetonentwicklung. Die Substanz die zurückleibt ist unreines Phenanthrenchinon.

Die Analysen ergaben Zahlen, die mit der Formel $C_{20}H_{20}O_4$ übereinstimmen.

	Substanz	CO_2	H_2O
I.	0,1594	0,4321	0,0930
II.	0,1550	0,4212	0,0908
III.	0,1713	0,4637	0,0978

	Berechnet für $C_{20}H_{20}O_4$		Gefunden I.	II.	III.
C_{20}	240	74,07	73,93	74,11	73,82
H_{20}	20	6,18	6,47	6,50	6,34
O_4	64	19,75	—	—	—
	324	100,00			

Die Analysen I und II wurden mit demselben Präparat gemacht, die Analyse III mit einem zweiten.

Die Reaction lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_{14}H_8O_2 + 2\,C_3H_6O = C_{20}H_{20}O_4$$

Die Verbindung wird *Diacetonphenanthrenchinon* genannt und ihre Constitution wird durch die schon (S. 6) gegebene Formel ausgedrückt.

Das dunkel gefärbte ätherische Filtrat, das bei der Darstellung des Diacetonphenanthrenchinons erhalten war, wurde beim Schütteln mit frisch geglühter Tierkohle entfärbt. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung schieden sich farblose Krystalle aus, welche leicht durch ihren Schmelzpunkt 90°) als Monacetonphenanthrenchinon zu erkennen waren.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Diacetonphenanthrenchinon.

Einige Gramm der oben beschriebenen Verbindung wurden mit wenig Essigsäureanhydrid nur so lange gekocht, bis alles in Lösung gegangen war. Beim Abkühlen schieden sich Krystalle aus, welche mit Aether gewaschen und dann aus Benzol umkrystallisirt wurden. Die so erhaltene Substanz bildet farblose zugespitzte Prismen, welche bei 179—181° schmelzen.

Eine Menge von weniger reiner Substanz kann aus der Essigsäureanhydrid-Mutterlauge beim Schütteln derselben mit Wasser erhalten werden; aber wenn man Alkohol braucht, um das überschüssige Essigsäureanhydrid zu zerstören, so bekommt man nur eine Schmiere.

Die Analyse gab die folgenden Zahlen:

	Substanz	CO_2	H_2O
I.	0,1478	0,4232	0,0840
II.	0,1174	0,3365	0,0628

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_{20}H_{18}O_3$.

	Berechnet für $C_{20}H_{18}O_3$		Gefunden I.	II.
C_{20}	240	78,43	78,13	78,18
H_{18}	18	5,88	6,31	5,94
O_3	48	15,69	—	—
	306	100,00		

Diese Analysen wurden mit verschiedenen Präparaten gemacht.

Die Verbindung wird also aus dem Diacetonphenanthrenchinon durch Entziehen von einem Molecul Wasser gebildet und wird *Dehydrodiacetonphenanthrenchinon* genannt:

$$C_{20}H_{20}O_4 - H_2O = C_{20}H_{18}O_3$$

Versuche, die mit dieser Verbindung gemacht wurden, vermögen nicht mit Genauigkeit ihre Constitution zu bestimmen. Es gelang nicht, eine Additionsverbindung mit Brom zu erhalten. Wenn ein Tropfen Brom zu der in Chloroform gelösten Verbindung hinzugegeben wird, so verschwindet die Farbe des Broms nicht; in kurzer Zeit nimmt die Flüssigkeit eine dunkelrote Farbe an, und die Substanz wird verharzt.

Die Einwirkung von Ammoniak und von nascierendem Wasserstoff wurde ebenfalls versucht, aber ohne definitive Verbindungen zu erhalten.

Einwirkung von überschüssigem Kali auf Phenanthrenchinon und Aceton.

Wenn ein Ueberschuss von Kalilösung bei dieser Reaction angewendet wird, so ist die Ausbeute des Diacetonphenanthrenchinons nicht so gut, und die ätherischen Waschungen enthalten eine neue Verbindung. Sie wurde mehrere Male aus Benzol umkrystallisirt, bis sie constant bei 195° schmolz. Aus ihrer Lösung in Benzol scheidet

sie sich in Gruppen von kleinen Nadeln aus, welche unter dem Mikroskop als lange gespitzte Prismen erscheinen.

Eine Analyse ergab Zahlen, die zu der Formel $C_{17}H_{12}O_2$ führen:

Substanz	CO_2	OH_2
0,1310	0,3946	0,0591

	Berechnet für $C_{17}H_{12}O_2$		Gefunden
C_{17}	204	82,25	82,15
H_{12}	12	4,85	5,10
O_2	32	12,90	—
	248	100,00	

Die Verbindung ist also ein Condensationsproduct des Phenanthrenchinons mit Aceton und wird *Dehydroacetonphenanthrenchinon* genannt

$$C_{14}H_8O_2 + C_3H_6O = C_{17}H_{14}O_3 + OH_2$$

Sie wird wahrscheinlich aus Monoacetonphenanthrenchinon beim Austritt von einem Molecul Wasser gebildet. Die correspondirende Umwandlung in dem Falle von Monoacetonbenzil wird später beschrieben werden.

Die Schwierigkeit diese Substanz ausser nur in sehr kleinen Mengen zu erhalten, hinderte das Studium ihrer Reactionen. Ihre Constitution ist aber in aller Wahrscheinlichkeit der des Condensationsproductes von Benzil- mit Aceton analog.

Acetonphenanthrenchinon.

Um die Reactionen dieser Verbindung zu studieren, wurde eine Menge derselben aus Acetonphenanthrenchinonimid nach einer von *Japp* und *Streatfeild*[1]) erwähnten, aber nicht weiter ausgearbeiteten Methode dargestellt. Diese Methode besteht darin, dass man die obengenannte Verbindung mit wässriger Oxalsäurelösung zersetzt. Dies wurde folgendermassen mit gutem Resultat ausgeführt. 50 gr Phenanthrenchinon wurden in einem Kolben mit 60 gr Aceton und 40 ccm concentrirten wässerigen Ammoniak geschüttelt. Das gebildete Acetonphenanthrenchinonimid wurde dann abfiltrirt und mit Aether gewaschen, wie von *Japp* und *Streatfeild* beschrieben. Das Rohproduct wurde dann, ohne es von dem anhängenden Aether zu befreien, in Wasser suspendirt und der so erhaltene dicke Brei unter fortwährendem Umrühren in eine Lösung von 90 gr krystallisirter Oxalsäure in 800 gr Wasser gegossen. Fast Alles ging in Lösung: aber in kurzer Zeit wurde die Flüssigkeit trübe und die Ausscheidung von feinen Nadeln des Acetonphenanthrenchinons fing an. Nachdem das Ganze zwei Tage gestanden hatte, wurde es filtrirt und mit Wasser gewaschen, um es von Oxalsäure zu befreien. Es wurde dann an der Luft getrocknet und in Aether gelöst. Bei freiwilliger Verdunstung der ätherischen Lösung wurden grosse glänzende prismatische Krystalle des Monoacetonphenanthrenchinon erhalten. Die letzte ätherische Mutterlauge, welche etwas dunkel ist, wird beim Schütteln mit frischgeglühter Tierkohle entfärbt. Die Ausbeute beträgt etwa 75% des angewendeten Phenanthrenchinons.

---

[1]) loc. cit.

Einwirkung von nascierendem Wasserstoff auf Acetonphenanthrenchinon.

Einige Gramm der Substanz wurden in kaltem Eisessig gelöst und kleine Mengen Zinkstaub nach und nach dazugegeben. Um bedeutende Temperaturerhöhung zu vermeiden, wurde der Kolben in kaltes Wasser gestellt. Nach einigen Tagen wurde das Ganze in Wasser gegossen, um die Substanz zu fällen und alles essigsaure Zink zu lösen. Die Substanz nebst dem überschüssigen Zinkstaub wurde dann abfiltrirt, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und mit Aether extrahirt. Die bei Verdunstung des Aethers zurückbleibende unreine Substanz wurde aus Alkohol umkrystallisirt, wobei sie von einer roten Schmiere befreit wurde. Aus ihrer alkoholischen Lösung scheidet sie sich in langen feinen Nadeln aus, welche beim Umkrystallisieren constant bei 121° schmelzen. Die Verbindung löst sich fast in allen Verhältnissen in Aether und Chloroform, ist leicht löslich in kochendem Alkohol, aber in kaltem Alkohol ist sie fast unlöslich. Sie sublimirt ohne sich zu zersetzen in federartigen Krystallen.

Die Analyse gab die folgenden Zahlen:

	Substanz	CO_2	H_2O
I.	0,0986	0,3168	0,0488
II.	0,1120	0,3601	0,0545

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_{17}H_{12}O$:

	Berechnet für $C_{17}H_{12}O$		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{17}	204	87,93	87,62	87,68
H_{12}	12	5,17	5,49	5,40
O	16	6,90	—	—
	232	100,00		

Diese Analysen wurden mit verschiedenen Präparaten gemacht.

Bei der Bildung dieser Verbindung nimmt ein Molecul Acetonphenanthrenchinon ein Molecul Wasserstoff auf unter Ausscheidung von zwei Molecülen Wasser

$$C_{17}H_{14}O_3 + H_2 = C_{17}H_{12}O + 2\,OH_2$$

Wenn Brom zu einer Lösung der Substanz in Chloroform gegeben wird, verschwindet sofort die Farbe des Broms und ein Bromderivat scheidet sich aus. Die Ausbeute an dieser Verbindung war eine äusserst geringe und es konnte nicht genug erhalten werden zu Analysen.

Einwirkung von verdünntem Kali auf Acetonphenanthrenchinon in alkoholischer Lösung.

Zu einer alkoholischen Lösung der Substanz wurden einige Tropfen sehr verdünnter Kalilauge hinzugefügt. Die Flüssigkeit nahm sogleich eine gelbe Farbe an und es fand bald eine Ausscheidung von sehr kleinen Krystallen statt. Nach 24 Stunden langem Stehen wurde die Flüssigkeit abgegossen und die gelblich gefärbten Krystalle mit Alkohol gewaschen, und, nachdem sie getrocknet worden, aus kochendem Benzol umkrystallisiert, bis sie ganz farblos waren. Die so erhaltene Substanz bildet sehr kleine prismatische Krystalle, welche beim Erhitzen bis zu 150—160^0 gelblich werden und bei 190^0 unter Gasentwicklung schmelzen, indem ein dunkelgelber Rückstand von Phenanthrenchinon hinterlassen wird. Sie ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und scheidet sich von ihrer Lösung in Benzol nur bei sehr langem Stehen aus.

Bei der Verbrennung ergaben sich Zahlen, die mit der Formel $C_{31}H_{22}O_5$ übereinstimmen:

	Substanz	CO_2	OH_2
I.	0,1344	0,3858	0,0617
II.	0,1054	0,3020	0,0456

	Berechnet für $C_{31}H_{22}O_5$		Gefunden I.	II.
C_{31}	372	78,48	78,28	78,14
H_{22}	22	4,63	4,80	4,80
O_5	80	16,89	—	—
	474	100,00		

Die Bildung dieser Verbindung wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt

$$2\,C_{17}H_{14}O_3 = C_{31}H_{22}O_5 + C_3H_6O$$

Sie enthält also die Elemente von einem Molecul Aceton mit zwei Molecülen Phenanthrenchinon und wird *Acetondiphenanthrenchinon* genannt. Aller Wahrscheinlichkeit nach besitzt sie die Constitution

```
C6H4—C(OH)—CH2—CO—CH2—C(OH)—C6H4
|    |                 |     |
C6H4—CO                CO————C6H4
```

Es sind also drei Verbindungen, die die Elemente von Phenanthrenchinon und Aceton in verschiedenen Verhältnissen enthalten

Aceton		Phenthrenchinon		Resultirende Verbindung
1 Mol.	+	1 Mol.	=	$C_{17}H_{14}O_3$ (Acetonphenanthrenchinon)
2 „	+	1 „	=	$C_{20}H_{20}O_4$ (Diacetonphenanthrenchinon)
1 „	+	2 „	=	$C_{31}H_{22}O_5$ (Acetondiphenanthrenchinon)

Einwirkung von Kali auf in Aceton gelöstes Acetonphenanthrenchinon.

Wenn man zu einer kalten concentrierten Lösung des Acetonphenanthrenchinons in Aceton einen Ueberschuss von Kalilauge (sp. Gew. 1,27) gibt, so tritt unter beträchtlicher Temperaturerhöhung eine Reaction ein, und die Flüssigkeit wird dunkel gefärbt. Die flüssige Schicht, welche auf der

Oberfläche der Kalilauge schwimmt, erstarrt beim Abkühlen und wird dann mit Aether gewaschen und aus Aceton umkrystallisirt. Es wurden auf diese Weise characteristische bei 187^0 schmelzende Krystalle des Diacetonphenanthrenchinon erhalten, welche nach der folgenden Gleichung entstanden waren.

$$C_{17}H_{14}O_3 + C_3C_6O = C_{20}H_{20}O_3$$

Einwirkung von Aminen auf Acetonphenanthrenchinon.

Es wurde schon von *Japp* und *Streatfeild*[1]) gezeigt, dass beim Einwirken von Ammoniak auf Acetonphenanthrenchinon, eine Imidogruppe den Platz eines Sauerstoffatomes einnehmen konnte. Es schien daher von Interesse, die Einwirkung von Aminen zu studiren. Mit *Aethylamin* bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, wurde nur eine grüne Schmiere erhalten, welche beim Behandeln mit Chlorwasserstoff blau wurde. Mit *Diäthylamin* schieden sich allmählig aus der ätherischen Lösung Krystalle aus, welche sich als Acetondiphanthrenchinon nachweisen liessen, so dass die Einwirkung von Diäthylamin mit der von verdünntem Kali identisch ist. Bei der Behandlung mit *Anilin* lieferte Acetonphenanthrenchinon nur eine Schmiere.

---

[1]) loc. cit.

II. Benzil und Aceton.

Bei der Einwirkung einer wässerigen Kalilösung auf eine Mischung von Benzil und Aceton können 3 verschiedene Verbindungen erhalten werden.

a. Durch Einwirken einer kleinen Menge Kali auf Benzil, das in einem Ueberschuss von Aceton gelöst ist, entsteht die Additionsverbindung *Acetonbenzil:*

$$C_{14}H_{10}O_2 + C_3H_6O = C_{17}H_{16}O_3$$

b. Bei Anwendung eines Ueberschusses von Kali bei sonst gleichen Bedingungen bildet sich ein Condensationsproduct von 1 Molecul Benzil mit 1 Molecul Aceton — *Dehydroacetonbenzil:*

$$C_{14}H_{10}O_2 + C_3H_6O = C_{17}H_{14}O_2 + H_2O$$

c. Durch Einwirkung einer geringen Menge Kali auf Aceton, das mit einem Ueberschuss von Benzil versetzt ist, entsteht ein Condensationsproduct von 2 Moleculen Benzil mit 1 Molecul Aceton:

$$2\ C_{14}H_{10}O_2 + C_3H_6O = C_{31}H_{24}O_4 + H_2O$$

Diese Verbindung werde ich *Dehydroacetondibenzil* nennen.

Bildung von Acetonbenzil.

50 gr fein gepulverten Benzils wurden mit 30 gr Aceton[1]) in einen Kolben gebracht und sodann $^1/_2$ ccm

[1]) Die Anwendung von Aceton, das mittelst der Bisulfitverbindung gereinigt ist, bleibt bei dieser Reaction unerlässlich, nicht nur um ein gutes Resultat zu erzielen, sondern um überhaupt etwas zu erhalten. Aceton, das z. B. in der Weise gereinigt wurde, dass man es mehrmals mit einem Le Bel-Henninger-Apparat fractioniert und welches einen constanten Siedepunct hatte, gab kaum etwas von dieser Verbindung; und verschiedentlich gekaufte Proben, angeblich aus der Bisulfitverbindung dargestellt, gaben nur harzige Producte, aus denen nichts Bestimmtes erhalten werden konnte.

concentrierter Kalilösung (spez. Gew. 1,27) zugegossen. Der Kolben wurde dann verkorkt und umgeschüttelt, bis das Benzil gänzlich gelöst war, wozu ungefähr eine Stunde erforderlich war. Die Flüssigkeit nahm gleichzeitig eine rötliche Farbe an. Sollte, nachdem das Ganze 2—3 Tage gestanden, kein Zeichen einer Krystallisation bemerkbar sein, so nimmt man einen Tropfen der Flüssigkeit heraus, lässt ihn in der Luft erstarren und bringt die so erhaltene krystallinische Substanz wieder in den Inhalt des Kolbens. Das Ganze lässt man wiederum so lange stehn, als die Ausscheidung von Krystallen fortdauert; ein Process, der in ungefähr einer Woche vollständig fertig ist. Bevor man den noch flüssigen Teil von den Krystallen abgiesst, ist es vorteilhaft, besonders bei warmem Wetter, den Kolben einige Zeit in einem Refrigerator zu lassen. Andrerseits darf die Hülfe des Refrigerators nicht eher in Anspruch genommen werden, bis die Reaction vollendet ist, da sonst eine Abscheidung unveränderten Benzils eintreten könnte. Nachdem die Krystalle von der Mutterlauge getrennt sind, werden sie mit einer geringen Menge Aether (der frei von Alkohol sein muss, da alkoholhaltiges Kali die Verbindung angreift) ausgewaschen, dann in Aether gelöst, und nun lässt man die Lösung verdunsten. Auf diese Weise erhält man die Verbindung in grossen, farblosen, viereckigen Prismen, häufig 8 mm dick, mit flachen Enden und gewöhnlich abgeschnittenen Ecken. Sie wird von einer heissen alkoholischen Lösung beim Abkühlen in kleinen glänzenden Krystallen ausgeschieden. Sie ist leicht löslich in Aether und heissem Alkohol; nur wenig löslich in kaltem Alkohol. Sie schmilzt bei 78°. Wird die gepulverte Substanz über Schwefelsäure getrocknet, so ist sie electrisch.

Eine weitere Menge der Substanz kann man aus der öligen Mutterlauge erhalten, aber es wurde für vorteilhafter befunden, diese mit einem Ueberschuss einer starken Kali-

lösung zu behandeln, wodurch man die Condensationsverbindung Dehydroacetonbenzil $C_{17}H_{14}O_2$ (s. u.) gewinnt, welches wegen seiner geringeren Löslichkeit leichter gereinigt werden kann. Analysen der Substanz gaben Resultate, die mit der Formel $C_{17}H_{16}O_3$ übereinstimmten.

	Substanz	CO_2	H_2O
I.	0,1190	0,3306	0,0644
II.	0,1305	0,3634	0,0718

	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3$		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{17}	204	76,11	75,76	75,91
H_{16}	16	5,97	6,01	6,11
O_3	48	17,92	—	—
	268	100,00		

Die Substanz ist deshalb eine Additionsverbindung von gleichen Moleculen Benzil und Aceton. Ihre Constitution s. p. 7.

Wenn verdünnte Kalilösung bei der Herstellung dieser Verbindung gebraucht wird, erfordert die Reaction eine längere Zeit als mit concentriertem Kali und hat überdies den Nachteil, dass eiue grössere Menge unkrystallisierbarer öliger Substanz entsteht.

Einwirkung von Hitze auf Acetonbenzil.

Eine abgewogene Menge des Körpers wurde in einen tubulierten Kolben gebracht, der mit einem ähnlichen verbunden war, so dass letzterer als Vorlage diente. Der Kolben mit der Substanz wurde in einem Schwefelsäurebad erhitzt; die Vorlage wurde mit Eis abgekühlt. Ein wenig unter 200° destillierten einige Tropfen der Flüssigkeit über, und bei 200° kochte die flüssige Substanz sachte, während eine farblose Flüssigkeit sich in der Vorlage ansammelte. Das

Erhitzen wurde fortgesetzt, bis nichts mehr überdestillierte. Der dunkelgefärbte Rückstand, der beim Abkühlen erstarrte, wurde gewogen und ebenso das Destillat.

Der Rückstand wurde in Alkohol aufgelöst, der beim Abkühlen charakteristische gelbe nadelförmige Krystalle von Benzil ausschied, die bei 94^0 schmolzen.

Das Destillat hatte den Geruch von Aceton. Bei der Redestillation kochte es zwischen 56^0 und 58^0. Mit saurem Natriumsulfit gemischt, erhitzte es sich, und beim Abkühlen schied die Flüssigkeit Krystalle der Acetondoppelverbindung aus.

Folgendes sind die quantitativen Resultate:

Gewicht der Substanz	6,38 gr
„ des Rückstandes (Benzil)	5,25 „
„ „ Destillats (Aceton)	1,10 „
Verlust	0,03 „

Unter der Voraussetzung, dass die Zersetzung stattfand nach der Gleichung

$$C_{17}H_{16}O_3 = C_{14}H_{10}O_2 + C_3H_6O$$

so hätte das Gewicht des aus dem oben angeführten Gewicht der Substanz erhaltenen Benzils 5 gr sein müssen und das des Acetons 1,38 gr.

Für einen Versuch dieser Art mag das Vorstehende als hinreichend annähernd gelten.

Die Zersetzung ist deshalb analog der, welche Monacetonphenanthrenchinon unter dem Einflusse der Hitze erleidet.[1])

Oxydation von Acetonbenzil.

Dieser Versuch wurde angestellt weniger um sein Constitutionsverhältniss zu beleuchten, als vielmehr um sein

---

[1]) Ch. Soc. Jour. 1882. Trans. 274.

Verhalten gegen oxydierende Agentien, mit dem des Condensationsproducts Dehydroacetonbenzil zu vergleichen.

Eine Quantität Acetonbenzil wurde deshalb mit einer Mischung von verdünnter Schwefelsäure und Kaliumdichromat gekocht, bis keine Einwirkung mehr wahrnehmbar war. Die Flüssigkeit wurde dann destilliert, bis ungefähr ein Drittel übergegangen war, das Destillat, in welchem Essigsäure durch seinen Geruch zu erkennen war, wurde dann neutralisiert mit Natriumcarbonat und zur Trockenheit abgedampft. Ein Teil des Rückstandes, mit Salzsäure angesäuert, gab mit Eisenchlorid eine rot gefärbte Lösung; ein anderer Teil wurde mit Alkohol und Schwefelsäure erwärmt und gab den characteristischen Geruch von Essigäther. Es war daher Essigsäure gebildet worden; auch wurde Benzoësäure in dem Oxydationsproduct gefunden. Ein Versuch, mittelst Chromsäureanhydrid ein Mittelproduct zu erhalten, war ohne Erfolg.

Einwirkung von Ammoniak auf Acetonbenzil.

20 gr der Verbindung wurden in Aether aufgelöst und die Lösung mit trocknem Ammoniak gesättigt. Eine Abscheidung von Krystallen begann während des Processes, und beim Stehen vermehrte sich die Menge der Substanz. Die Flüssigkeit wurde abgegossen und der Rückstand mit Aether ausgewaschen. Die Substanz wurde nochmals aus kochendem Alkohol umkrystallisiert, aus dem sie in Gruppen von kleinen farblosen flachen Krystallplättchen ausschied. Der Schmelzpunct war bei 176°. Beim Schmelzen wird die Substanz rot und entwickelt Gas. Die Krystalle nehmen (lange der Luft ausgesetzt) auch eine schwache nelkenrote Färbung an. Mit Salzsäure oder Oxalsäure sondern sie eine rote Harzmasse ab.

Analysen gaben Resultate, die mit der Formel $C_{17}H_{17}NO_2$ übereinstimmten:

	Substanz	CO_2	H_2O
I.	0,1316	0,3662	0,0784
II.	0,1468	0,4096	0,0880
III.	0,1228	0,3438	0,0730

IV. 0,1104 gr im Vacuum mit Kupferoxyd verbrannt gaben 5,40 ccm feuchten Stickstoff bei einer Temperatur 14° und einem Barometerstand von 756 mm.

V. 0,0886 ccm gaben 4,00 ccm feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 14° C. und 759 mm Luftdruck.

Berechnet für $C_{17}H_{17}NO^2$			Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{17}	204	76,40	75,89	76,09	76,35	—	—
H_{17}	17	6,37	6,61	6,66	6,60	—	—
N	14	5,24	—	—	—	5,72	5,30
O_2	32	11,99	—	—	—	—	—
	267	100,00					

Bei diesen Analysen wurden immer verschiedene Präparate gebraucht.

Die folgende Gleichung drückt die Bildnng dieser Verbindung aus:

$$C_{17}H_{16}O_3 + NH_3 = C_{17}H_{17}NO_2 + H_3O$$

Die Entstehung von *Acetonbenzilimid*, wie es genannt werden wird, entspricht der von Acetonphenanthrenchinonimid *(Japp* und *Streatfeild)*[1]).

---

[1]) loc. cit.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetonbenzil.

Ein Versuch, ein Hydroxylaminderivat durch Erhitzen der Verbindung in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin darzustellen, schlug fehl. Die Lösung wurde beim Erwärmen augenblicklich rot und man erhielt nur eine rote Harzmasse. Da diese Verharzung wahrscheinlich von der Einwirkung von Salzsäure herrührte, die während der Reaction frei wurde, wurde der Versuch wiederholt und dabei freies Hydroxylamin verwandt. Zu diesem Zwecke wurde eine Menge Acetonbenzil in Alkohol aufgelöst und zu dieser Flüssigkeit eine concentrierte wässerige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin, der ein kleiner Ueberschuss von Natriumcarbonat beigemischt war, hinzugefügt. Nach 2tägigem Stehen hatte sich eine beträchtliche Menge einer weissen krystallinischen Substanz ausgeschieden. Ein Ueberschuss von Wasser wurde hinzugefügt, um die organischen Substanzen zu fällen und die anorganischen Salze aufzulösen. Bei dem Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol wurde die neue Verbindung in kleinen farblosen Krystallen erhalten, die bei 146° schmelzen. Sie ist auch in kochendem Benzol mässig löslich, aber nur wenig in Aether. Salzsäure verwandelt sie in eine rote Harzmasse.

Analysen ergaben Zahlen, die mit der Formel $C_{17}H_{17}NO_3$ übereinstimmten:

	Substanz	CO_2	H_2O
I.	0,1371	0,3612	0,0756
II.	0,1114	0,2930	0,0616

III. 0,1070 gr mit Kupferoxyd in vacuo verbrannt gaben 4,7 ccm feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 17°,7 und unter einem Luftdruck von 763,5 mm.

IV. 0,0818 gr gaben 3,85 ccm feuchten Stickstoff bei 21° Temp. und 750 mm Druck.

Berechnet für $C_{17}H_{17}NO_3$			Gefunden I.	II.	III.	IV.
C_{17}	204	72,08	71,85	71,73	—	—
H_{17}	17	6,01	6,12	6,14	—	—
N	14	4,95	—	—	5,10	5,28
O_3	48	16,96	—	—	—	—
	283	100,00				

Es hat daher nur ein Molecul Hydroxylamin in der Condensation Aufnahme gefunden, und die Bildung der Verbindung drückt sich aus durch die Gleichung:

$$C_{17}H_{16}O_3 + NH_2(OH) = C_{17}H_{17}NO_3 + H_2O$$

Alle Versuche, die so erhaltene Verbindung zu einer Reaction mit einem zweiten Molecul Hydroxylamin zu zwingen, schlugen fehl, obwohl man annehmen musste, dass das Acetonbenzil 2 Carbonylgruppen enthielt. Dieses negative Resultat steht jedoch im Einklang mit den Resultaten, die seiner Zeit *Ceresole* [1]) veröffentlicht hat, der zeigt, dass, wenn eine Dicarbonylverbindung auf 2 Molecule Hydroxylamin wirken soll, die Carbonylgruppen direct vereinigt sein müssen.

Einwirkung von Kalilauge auf eine Lösung von Acetonbenzil in Aceton.

Eine kleine Menge der Verbindung wurde in Aceton aufgelöst mit einem beigegebenen Ueberschuss einer concentrirten Kalilösung (spez. Gew. 1,27). Nachdem die Lösung, die sehr dunkel geworden war, einen Tag gestanden, wurde sie in Wasser gegossen. Die ausgeschiedene Substanz wurde getrocknet und dann aus kochendem Benzol umkrystallisiert. Sie wurde so in gelben, bei 147° schmelzenden Krystallen erhalten, die sich als Dehydracetonbenzil

---

[1]) Berl. Ber. 17, 812.

erwiesen, ein noch später zu beschreibendes Condensationsproduct von Benzil mit Aceton. Die Reaction ging daher vor sich nach der Gleichung:

$$C_{17}H_{16}O_3 - H_2O = C_{17}H_{14}O_2$$

und es war keine Diadditionsverbindung entstanden wie bei der entsprechenden Phenanthrenchinonreaction.

Einwirkung verdünnter alkoholischer Kalilauge auf Acetonbenzil.

4—5 gr der Verbindung wurden in so viel Alkohol aufgelöst, als nötig war, um die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur in Lösung zu erhalten, und 5 Tropfen concentrierter alkoholischer Kalilauge hinzugefügt, und das Ganze in einem verkorkten Kolben stehen gelassen. Die Lösung nahm eine hellrote Farbe an, und farblose glänzende Krystalle setzten sich allmählich an den Seiten des Kolbens an. Diese wurden mit Alkohol ausgewaschen und so oft aus Benzol umkrystallisiert, bis der constante Schmelzpunct 194—195° erreicht war.

Eine Analyse führte zu der Formel $C_{31}H_{24}O_5$

Substanz	CO_2	H_2O
0,1462	0,4322	0,0692

	Berechnet für $C_{31}H_{24}O_4$		Gefunden
C_{31}	372	80,87	80,62
H_{24}	24	5,21	5,19
O_4	64	13,92	—
	460	100,00	

Die Verbindung ist identisch mit einer später zu beschreibenden (Dehydracetondibenzil), die durch die Einwirkung von Kalilauge auf eine Mischung von Aceton mit einem Ueberschuss von Benzil erhalten wird. Die Reaction,

in welcher sie gebildet wird, ist verschieden von der von alkoholischer Kalilauge mit Acetonphenanthrenchinon (s. S. 15), insofern als bei der Chinonverbindung ausschliesslich Aceton, hier dagegen sowohl Aceton als auch Wasser ausgeschieden wird:

$$2\ C_{17}H_{16}O_3 = C_{31}H_{24}O_4 + C_3H_6O + H_2O$$

Die Einwirkung von Phosphorchlorid und von nascierendem Wasserstoff wurde versucht, aber ohne definitives Resultat. Essigsäureanhydrid hatte, selbst als es 3 Stunden damit gekocht wurde, keine Einwirkung auf die Verbindung.

Bildung von Dehydracetonbenzil.

100 gr reinen Acetons, 150 gr fein gepulverten Benzils und 1 ccm Kalilauge (spez. Gew. 1,27) wurden in einen Kolben eingeführt und geschüttelt, bis das Benzil aufgelöst war; darauf wurden 20—30 ccm Kalilauge zugesetzt und das Ganze blieb nach tüchtigem Schütteln einen Tag stehen. Am Schlusse dieser Zeit war die auf der Oberfläche des Kalilaugenüberschusses schwimmende Schicht von Aceton und Benzil erstarrt. Die Lauge wurde abgegossen und der Inhalt des Kolbens mit heissem Wasser umgeschüttelt, welches das Rohproduct zum Schmelzen brachte und die zurückbleibende Lauge mit fortnahm. Das Product, das beim Abkühlen wieder erstarrte, wurde in einem Mörser zerrieben, in einem Kolben mit einer kleinen Menge Aether ausgezogen und dann auf einem Filter mit Aether gewaschen, bis das Filtrat nur schwach gefärbt durchlief. Auf diese Weise wurden die dunkel gefärbten Verunreinigungen zum grössten Teil entfernt. Das gelblich-graue so erhaltene Product wurde aus heissem Alkohol oder Benzol umkrystallisiert, bis der Schmelzpunct bei 147° constant war. Die alko-

holische Lösung scheidet die Verbindung in grossen canariengelben Prismen aus.

Tierische Kohle konnte die Farbe nicht entfernen, noch konnte der Schmelzpunct (s. oben) durch Umkrystallisieren nicht geändert werden. Die Verbindung schien ganz homogen, und es war kein Grund vorhanden, die Gegenwart einer Verunreinigung zu vermuten, zumal die Analyse Zahlen ergab, die gut mit den für ein Condensationsproduct, welches aus 1 Molecul Benzil mit 1 Molecul Aceton unter Ausscheiden eines Moleculs Wasser entstanden war, berechneten übereinstimmten. Bei einem später zu beschreibenden Versuch jedoch, in welchem die Substanz mit Chromsäureanhydrid in Essigsäurelösung oxydiert wurde, erhielt man nebst einer neuen Säure eine farblose neutrale Substanz, welche aus Benzol in Formen abgeschieden wurde, die von denen der oben erwähnten gelben Verbindung nicht zu unterscheiden waren, aber bei 149^0 schmolzen. Diese farblose Verbindung gab bei der Analyse Zahlen, die mit der für die gelbe Verbindung abgeleiteten Formel übereinstimmten. Die Oxydation hatte also von der vermeintlichen gelben Verbindung eine gefärbte Verunreinigung entfernt und gleichzeitig den Schmelzpunkt etwas erhöht. Um allen Zweifel über die Identität der weissen und gelben Verbindung aufzuheben wurde eine Mischung beider in Benzol aufgelöst. Es wurden Krystalle blassgelber Farbe und nicht eine Mischung von weissen und gelben Crystallen ausgeschieden.

Folgendes sind die analytischen Resultate, welche zu der Formel $C_{17}H_{14}O_2$ führen:

	Substanz	CO_2	OH_2
I.	0,1176	0,3502	0,0614
II.	0,1234	0,3679	0,0638
III.	0,1330	0,3978	0,0686
IV.	0,1348	0,4034	0,0700

	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_2$		Gefunden I.	II.	III.	IV.
C_{17}	204	81,60	81,21	81,31	81,57	81,61
H_{14}	14	6,60	5,80	5,74	5,74	5,77
O_2	32	12,80	—	—	—	—
	250	100.00				

Die Analysen I und II wurden mit der gelben Substanz III und IV mit der farblosen gemacht.

Die Bildung der Verbindung wird ausgedrückt durch die Gleichung:

$$C_{14}H_{10}O_2 + C_3H_6O = C_{17}H_{14}O_2 + H_2O$$

Aller Wahrscheinlichkeit nach wird Acetonbenzil als ein Mittelproduct gebildet. Die Umwandlung von Acetonbenzil in diese Verbindung ist schon beschrieben worden. Da die nene Verbindung aus Acetonbenzil durch Entziehen eines Moleculs Wasser abgeleitet wird, soll ihr der Name *Dehydroacetonbenzil* gegeben werden. Es ist bemerkenswert, dass diese Umwandlung nicht mittelst Essigsäureanhydrid bewirkt werden kann.

Was die Constitution von Dehydracetonbenzil betrifft, so würde es die natürlichste Annahme sein es als analog mit dem *Claisen* und *Ponder*'schen Benzaleceton[1]) zu betrachten:

$$C_6H_5-CH=CH-CO-CH_3$$

welches durch die Condensation von Benzaldehyd mit Aceton unter dem Einfluss von verdünntem Aetznatron erhalten wird. Von diesem Standpuncte aus würde es ein Benzoylderivat von Benzalaceton sein und die Formel

$$\begin{array}{ll} & C_6H_5-C=CH-CO-CH_3 \\ (1) & \qquad\quad\;\; | \\ & C_6H_5-CO \end{array}$$

besitzen.

[1]) Annalen d. Chemie 223, 138.

Das Verhalten dieser Verbindung gegen Brom und oxydierende Agentien ist jedoch ganz unverträglich mit dieser Anschauung. Ihr Verhalten gegen oxydierende Agentien kann am besten erklärt werden, wenn wir annehmen, dass sie eine geschlossene Kette enthaltende Verbindung ist von der Formel

$$(2) \qquad \begin{array}{l} C_6H_5-C{<}\begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix}{>}CO \\ \quad\;\;\;\;\;\; | \\ C_6H_5-CO \end{array}$$

Einwirkung von Brom auf Dehydracetonbenzil.

10 Gramm der Verbindung wurden in Chloroform gelöst und eine Lösung von Brom in Chloroform dann tropfenweise hinzugefügt. Die Farbe des Broms verschwand nicht. Nachdem das Ganze einige Zeit gestanden hatte, wurden Bromwasserstoffdämpfe entwickelt und es schieden sich Krystalle aus. Das Chloroform, sowohl wie das Brom waren schon vorher vorsichtig getrocknet worden.

Die krystallinische Substanz wurde mit Chloroform gewaschen und aus heissem Eisessig umkrystallisiert, aus dem sie beim Abkühlen in feinen farblosen Nadeln ausschied. Sie schmilzt bei 172° wird gleichzeitig schwarz und zersetzt sich.

Zwei Brombestimmungen (nach Carius) ergaben Zahlen, welche auf eine Monobromsubstitutionsverbindung schliessen liessen.

	Substanz	AgBr
I.	0,2872	0,1627
II.	0,2538	0,1458

Berechnet für	Gefunden	
$C_{12}H_{13}BrO_3$	I.	II.
Br = 24,21%	24,10%	24,44%

Um ganz sicher zu sein, dass diese Monobromverbindung nicht aus einem Dibromid durch Zersetzung während des Umkrystallisierens gebildet worden war, wurde ein neues Präparat der Substanz gemacht, welches blos mit kaltem Chloroform ausgewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und dann analysirt wurde.

0,2134 gr Substanz ergaben

0,1315 gr AgBr entspr. 26,22 Br.

Es war also nur die unreine Monobromverbindung.

Eine Verbindung, welcher die Formel (1) zukommt, sollte der Analogie mit Benzalaceton und mit anderen von *Claisen* dargestellten Substanzen nach, ein Dibromid liefern.

Oxydation von Dehydracetonbenzil.

20 gr der gelben Verbindung wurden in Eisessig gelöst und allmählig mit einem gleichen Gewicht Chromsäure (auch in Eisessig gelöst) versetzt. Das Gemisch, welches sich etwas erwärmte, wurde schliesslich eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler gekocht, um die Reaction zu vollenden. Das Ganze wurde dann in Wasser gegossen, wobei eine Ausscheidung von organischer Substanz stattfand, und mit Aether extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumcarbonat geschüttelt um Säuren zu entfernen. Beim Verdunsten des Aethers wurde etwas unangegriffene Substanz erhalten und zwar in *farblosem* Zustand.

Die Natriumcarbonatlösung wurde zunächst mit Salzsaure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdestillieren des Aethers im Wasserbade blieb eine neue in Essigsäure gelöste organische Säure zurück. Beim Stehenlassen im Excicator über Kalk schied die Lösung fast farblose Krystalle der neuen Säure aus, während etwas Benzoësäure, welche gebildet worden war, in der Lösung blieb.

Die Säure wurde aus kochendem Benzol umkrystallisiert, bis sie constant bei 152° schmolz. Sie löst sich leicht in kochendem Benzol und beim Abkühlen der Lösung scheidet sie sich in Büscheln von farblosen Nadeln fast gänzlich aus. Im kochenden Wasser ist sie sehr schwer löslich.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Substanz	CO_2	OH_2
I.	0,1331	0,3682	0,0672
II.	0,1276	0,3530	0,0642

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_{16}H_{14}O_3$:

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_3$			Gefunden I.	Gefunden II.
C_{16}	192	75,59	75,44	75,44
H_{14}	14	5,51	5,61	5,59
O_3	48	18,90	—	—
	264	100,00		

Ein *Silbersalz* wurde durch Fällung einer Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat dargestellt. Es bildet ein weisses Pulver. Das trockne Salz ist sehr electrisch.

Bei der Verbrennung ergaben sich folgende Zahlen:

Substanz	CO_2	OH_2	Ag
0,1418	0,2752	0,0466	0,0424

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_3Ag$			Gefunden
C_{16}	192	53,18	52,92
H_{13}	13	3,60	3,64
Ag	108	29,92	29,90
O_3	48	13,30	
	361	100,00	

Das *Bariumsalz* wurde durch Kochen der Säure mit Bariumcarbonat erhalten. Beim Stehenlassen über Schwefelsäure schieden sich aus der Lösung flache Prismen von der

Formel $(C_{16}H_{13}O_3)_2Ba, 2\ OH_2$ aus. Es verliert sein Krystallwasser bei 100°.

0,3064 gr des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0160 gr und die resultierenden 0,2904 gr wasserfreien Salzes lieferten 0,1042 gr Bariumsolfat.

Berechnet für $(C_{16}H_{13}O_3)_2Ba, 2\ OH_2$	Gefunden
$OH_2 = 5{,}30\%$	5,22

Berechnet für $(C_{16}H_{13}O_3)_2Ba$	Gefunden
$Ba = 21{,}30\%$	21,09

Das *Calciumsalz* bildet einen gallertartigen Niederschlag, wenn man Chlorcalcium zu einer Lösung des Ammoniumsalzes zugiebt.

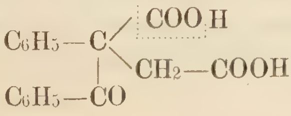
Die Säure wird aus Dehydracetonbenzil nach der Gleichung

$$C_{17}H_{14}O_2 + 3\,O = C_{16}H_{14}O_3 + CO_2$$

dargestellt.

Wenn man nun annimmt, dass Dehydracetonbenzil die durch die Formel (1) dargestellte Constitution hat, so ist es sehr schwer, daraus die Bildung einer Säure der Formel $C_{16}H_{14}O_3$ zu erklären. Man müsste nämlich annehmen, dass die am Ende der Kette befindliche Methylgruppe ganz weg oxidiert, die Carboxylgruppe in Carboxyl umgewandelt und dass die zwei ungesättigten Carbonatome bei Gegenwart von starken Oxydationsmitteln Wasserstoff aufnehmen, in dem sie gesättigt werden.

Wenn man dagegen Formel (2) annimmt, ist die Bildung der Säure zu erklären. Durch Absonderung der Carboxylgruppe von einer der Methylengruppen und durch Umwandlung dieser abgesonderten Gruppen in Carboxylgruppen wurde eine Säure von der Formel



erhalten. Diese Säure ist eine dibasische Ketonsäure. Es ist eine bekannte Thatsache, dass diese Säuren gemäss der Klasse, zu der sie gehören, an Beständigkeit sehr verschieden sind. Beständig sind jene Ketonsäuren in deren Carboxyl- und Carboxylgruppe direct vereint, sowie sie in Brenztraubensäure, oder in dem Carbonyl und Carboxyl an verschiedene Carbonatomen gebunden sind, wie in β-Acetylpropionsäure; unbeständig sind diejenigen, in denen Carboxyl und Carbonyl an dieselbe Carbonatom gebunden sind — also z. B. in dem Falle von Acetessigsäure: solche Säuren geben leicht Kohlensäure ab und lassen ein Keton zurück. Eine Säure, welche die obige Formel besass, würde als dibasische Säure die Eigenschaften von zwei der obengenannten Klassen haben; sie würde in Rücksicht auf die Carboxylgruppe, welche an dasselbe Carbonatom wie die Benzoylgruppe gebunden ist, unbeständig sein; dagegen aber beständig in Rücksicht auf die andere Carboxylgruppe. Unter den Bedingungen des Versuchs würde sich die Säure von der ersten dieser Carboxylgruppen (wie in der Formel gezeigt) Kohlensäure abspalten und die einbasische Säure

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{—}\underset{|}{C}H\text{—}CH_2\text{--}COOH \\ C_5H_5\text{—}CO \end{array}$$

liefern. Diese Säure ist *β-Benzoylhydrozimmtsäure*.

Da eine Verbindung der Formel (1) bei Oxydation Essigsäure liefern sollte, so schien es von Wichtigkeit, zu zeigen, dass diese Säure nicht gebildet wurde, besonders weil Acetonbenzil leicht Essigsäure liefert. Eine Menge des Dehydracetonbenzil wurde also mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumdichromat gekocht, und die Flüssigkeit destilliert, bis ungefähr ein Drittel übergegangen war; das Destillat wurde von Benzoësäure durch Filtriren getrennt, mit Natriumcarbonat neutralisiert und zur Trockene verdampft. Es konnte keine Spur von Essigsäure entdeckt werden.

Ein anderer Teil von Dehydracetonbenzil wurde durch eine 5⁰/₀ige Uebermangansaurem-Kalium-Lösung in der Kälte oxydiert. Das Filtrat von dem Mangandioxyd angesäuert und mit Aether extrahirt, lieferte als Hauptproduct Benzoësäure nebst einer kleinen Menge Benzoylameisensäure, welche mittelst der characteristischen Thiophen-Reaction zu erkennen war.

Die Einwirkung von folgenden Reagenzien wurde auch probiert, aber ohne definitives Resultat; — Essigsäureanhydrid, alkoholisches Ammoniak, Kali (beim Schmelzen), Jodwasserstoff und amorpher Phosphor, Zinkstaub bei höherer Temperatur, Zinkstaub mit Essigsäure.

Bildung von Dehydracetondibenzil.

50 gr feingepulverten Benzils wurden in ein Kölbchen mit 20 gr reinen Acetons versetzt und ½ ccm Kalilösung (sp. Gew. 1,27) dazugegeben. Das Ganze wurde geschüttelt, bis sich alles Benzil gelöst hatte. Nach 24 Stunden langem Stehen wurde der Inhalt des Kolbens, welcher fast fest war, mit Aether geschüttelt. Eine kleine Quantität Acetonbenzil ging in Lösung und ein schwerlösliches weisses, krystallinisches Pulver blieb zurück, welches mit Aether gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert wurde, bis es constant bei 194—195⁰ schmolz.

Ausser Acetonbenzil enthielt das ätherische Filtrat eine unkrystallisierbare Substanz, welche jedoch beim weiteren Behandeln mit Kalilauge in die oben genannte, schwer lösliche krystallinische Verbindung umgewandelt werden konnte.

Analysen ergaben Zahlen, welche mit der Formel $C_{31}H_{24}O_4$ übereinstimmen.

	Substanz	CO_2	OH_2
I.	0,1194	0,3520	0,0570
II.	0,1420	0,4182	0,0666
III.	0,1656	0,4874	0,0790

	Berechnet für $C_{31}H_{24}O_4$		Gefunden I.	II.	III.
C_{31}	372	80,87	80,40	80,32	80,27
H_{24}	24	5,21	5,30	5,21	5.30
O_4	64	13,92	—	—	—
	460	100,00			

Die Verbindung ist identisch mit der, welche durch Einwirkung von verdünnter alkoholischer Kalilauge auf Acetonbenzil erhalten wird. Ihre Bildung findet beim Entziehen von 1 Mol. Wasser aus 2 Mol. Benzil und 1 Mol. Aceton statt nach der Gleichung:

$$2\ C_{14}H_{10}O_2 + C_3H_6O = C_{31}H_{24}O_4 + OH_2$$

Sie wird daher *Dehydracetondibenzil* genannt.

Dehydracetonbenzil ist in kaltem Benzol und in kaltem Alkohol fast unlöslich; selbst kochender Alkohol löst es nur wenig. Das beste Lösungsmittel ist kochendes Benzol, aus dem es bei langem Stehen in gut ausgebildeten farblosen Krystallen ausgeschieden wird. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert es mit 1 Molecul Krystallalkohol, welchen es erst bei 120° abgibt. Wenn die alkoholenthaltenden Krystalle in einem engen Rohre erhitzt werden, so schmelzen sie bei 158—160°.

Eine Verbrennung ergab folgende Zahlen:

Substanz	CO_2	OH_3
0,1620	0,4621	0,0870

	Berechnet für $C_{31}H_{24}O_4,C_2H_6O$		Gefunden
C_{33}	396	78,26	77,79
H_{30}	30	5,93	5,96
O_5	80	15,81	—
	506	100,00	

Eine Bestimmung von Krystall-Alkohol wurde mit folgendem Resultat gemacht:

0,2410 gr von lufttrockener Substanz verloren bei 120° 0,0222 gr Alkohol.

Berechnet für $C_{31}H_{24}O_2,C_2H_6O$	Gefunden
C_2H_6O = 9,09 %	9,21 %